

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
14. Juli 2005 (14.07.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2005/063353 A1**

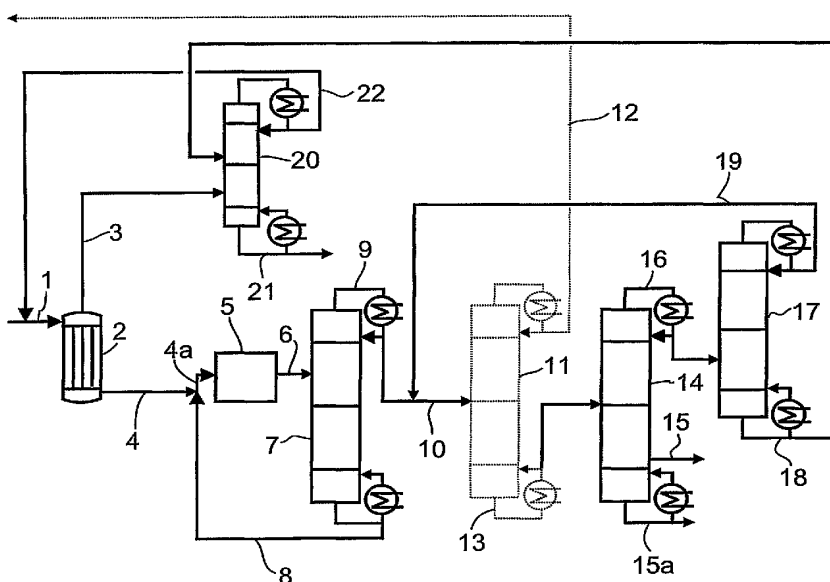
- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **B01D 3/36**,  
C07D 323/06, B01D 3/14
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/014531
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
21. Dezember 2004 (21.12.2004)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
103 61 518.0 23. Dezember 2003 (23.12.2003) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];  
67056 Ludwigshafen (DE).

- (72) Erfinder; und  
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **LANG, Neven**  
[DE/DE]; Dürerstr. 16, 68163 Mannheim (DE). **STROE-  
FER, Eckhard** [DE/DE]; Karl-Kuntz-Weg 9, 68163  
Mannheim (DE). **STAMMER, Achim** [DE/DE];  
Buttstädter Str. 6, 67251 Freinsheim (DE). **FRIESE,  
Thorsten** [DE/DE]; Haardtstr. 20, 68163 Mannheim  
(DE). **SIEGERT, Markus** [DE/DE]; Brechtelstr. 14,  
69126 Heidelberg (DE). **OTT, Michael** [DE/DE]; Am  
Kastanienberg 55, 69151 Neckargemünd (DE). **HASSE,  
Hans** [DE/DE]; Schlehweg 25a, 67661 Kaiserslautern  
(DE). **GRÜTZNER, Thomas** [DE/DE]; Sigmaringer Str.  
46, 70567 Stuttgart (DE). **BLAGOV, Sergej** [DE/DE];  
Paul-Linke-Str. 12, 70195 Stuttgart (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR SEPARATING TRIOXANE FROM A MIXTURE CONTAINING TRIOXANE, FORMALDEHYDE  
AND WATER

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ABTRENNNUNG VON TRIOXAN AUS EINEM TRIOXAN/FORMALDEHYD/WAS-  
SER-GEMISCH



(57) Abstract: The invention relates to a method for separating trioxane from a mixture containing formaldehyde, trioxane and water. According to said method: the mixture (1) is distilled in a first distillation stage (7) at a pressure of between 0.1 and 2 bar to obtain a stream (8) containing formaldehyde and a stream (9) containing predominantly trioxane, in addition to water and formaldehyde; the stream (9) is mixed with a recycling stream (19) containing predominantly trioxane, in addition to water and formaldehyde to form a stream (10) containing predominantly trioxane, in addition to water and formaldehyde; the stream (10) is then distilled in a second distillation stage (14) at a pressure of between 0.2 and 10 bar, optionally after the separation of low-boilers from the stream (9) or (10) in an additional distillation stage (11). The pressure in the second

distillation stage (14) is at least 0.1 bar higher than the pressure in the first distillation stage (7). Said distillation produces a stream (15) consisting of trioxane and a stream (16) containing predominantly trioxane, in addition to water and formaldehyde. The stream (16) is then distilled in a third distillation stage (17) at a pressure of between 0.1 and 4 bar, to obtain a stream (18) containing predominantly water, in addition to formaldehyde and the recycling stream (19) containing predominantly trioxane, in addition to water and formaldehyde. The resultant stream (18) is optionally distilled in a fourth distillation stage (20), to obtain a stream (21) containing predominantly water and a stream (22) containing predominantly formaldehyde.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2005/063353 A1



(74) **Anwalt:** ISENBRUCK, Günter; Isenbruck Bösl  
Hörschler Wichmann Huhn, Theodor-Heuss-Anlage 12,  
68165 Mannheim (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,  
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,  
ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,

GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,  
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,  
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(57) **Zusammenfassung:** Verfahren zur Abtrennung von Trioxan aus einem Gemisch (1) aus Formaldehyd, Trioxan und Wasser, bei dem a) das Gemisch (1) in einer ersten Destillationsstufe (7) bei einem Druck von 0,1 bis 2 bar destilliert wird, wobei ein Strom (8), der Formaldehyd enthält, und ein Strom (9), der überwiegend Trioxan und daneben Wasser und Formaldehyd enthält, erhalten werden, b) der Strom (9) mit einem Rückführstrom (19), der überwiegend Trioxan und daneben Wasser und Formaldehyd enthält, gemischt wird, wobei ein Strom (10), der überwiegend Trioxan und daneben Wasser und Formaldehyd enthält, erhalten wird, c) der Strom (10), gegebenenfalls nach Abtrennung von Leichtsiedern aus dem Strom (9) oder (10) in einer weiteren Destillationsstufe (11), in einer zweiten Destillationsstufe (14) bei einem Druck von 0,2 bis 10 bar destilliert wird, wobei der Druck in der zweiten Destillationsstufe (14) um mindestens 0,1 bar höher als der Druck in der ersten Destillationsstufe (7) ist, wobei ein Strom (15) aus Trioxan und ein Strom (16), der überwiegend Trioxan und daneben Wasser und Formaldehyd enthält, erhalten wird, d) der Strom (16) in einer dritten Destillationsstufe (17) bei einem Druck von 0,1 bis 4 bar destilliert wird, wobei ein Strom (18), der überwiegend Wasser und daneben Formaldehyd enthält, und der Rückführstrom (19), der überwiegend Trioxan und daneben Wasser und Formaldehyd enthält, erhalten werden, e) gegebenenfalls der Strom (18) in einer vierten Destillationsstufe (20) destilliert wird, wobei ein Strom (21), der überwiegend Wasser enthält, und ein Strom (22), der überwiegend Formaldehyd enthält, erhalten werden.

## Verfahren zur Abtrennung von Trioxan aus einem Trioxan/Formaldehyd/Wasser-Gemisch

### Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abtrennung von Trioxan aus einem Trioxan/Formaldehyd/Wasser-Gemisch sowie ein Verfahren zur Herstellung von Trioxan.

10

Trioxan wird in der Regel durch Destillation von wässriger Formaldehydlösung in Gegenwart saurer Katalysatoren hergestellt. Dem Formaldehyd und Wasser enthaltenden Destillat wird anschließend das Trioxan durch Extraktion mit halogenierten Kohlenwasserstoffen, wie Methylenchlorid oder 1,2-Dichlorethan, oder anderen, mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmitteln entzogen.

15

DE-A 1 668 867 beschreibt ein Verfahren zur Abtrennung von Trioxan aus Wasser, Formaldehyd und Trioxan enthaltenen Gemischen durch Extraktion mit einem organischen Lösungsmittel. Dabei wird eine aus zwei Teilstrecken bestehende Extraktionsstrecke an einem Ende mit einem üblichen organischen, mit Wasser praktisch nicht mischbaren Extraktionsmittel für Trioxan beschickt, am anderen Ende mit Wasser.

20

Zwischen den beiden Teilstrecken wird das zu trennende Destillat der Trioxan-Synthese zugeführt. Auf der Seite der Lösungsmittelzuführung wird dann eine wässrige Formaldehydlösung und auf der Seite der Wasserzuführung eine praktisch formaldehydfreie Lösung von Trioxan in dem Lösungsmittel erhalten. In einem Beispiel wird das bei der Trioxan-Synthese entstandene Destillat aus 40 Gew.-% Wasser, 35 Gew.-% Trioxan und 25 Gew.-% Formaldehyd in den Mittelteil einer Pulsationskolonne eindosiert, am oberen Kolonnenende Methylenchlorid und am unteren Kolonnenende Wasser zugeführt. Dabei wird am unteren Kolonnenende eine etwa 25 gew.-%ige Lösung von Trioxan in Methylenchlorid und am oberen Kolonnenende eine etwa 30 gew.-%ige wässrige Formaldehydlösung erhalten.

30

Nachteil dieser Verfahrensweise ist der Anfall an Extraktionsmittel, welches aufgereinigt werden muss. Bei den verwendeten Extraktionsmitteln handelt es sich zum Teil um Gefahrenstoffe (T oder T<sup>+</sup>-Stoffe im Sinne der deutschen Gefahrenstoffverordnung), deren Handhabung besondere Vorsichtsmaßnahmen erfordert.

35

DE-A 197 32 291 beschreibt ein Verfahren zur Abtrennung von Trioxan aus einem wässrigen Gemisch, das im Wesentlichen aus Trioxan, Wasser und Formaldehyd besteht, bei dem man dem Gemisch Trioxan durch Pervaporation entzieht und das an Trioxan angereicherte Permeat durch Rektifikation in Trioxan und ein azeotropes Gemisch aus Trioxan, Wasser und Formaldehyd trennt. In dem Beispiel wird ein wässriges Gemisch bestehend aus 40 Gew.-% Trioxan, 40 Gew.-% Wasser und 20 Gew.-%

40

Formaldehyd in einer ersten Destillationskolonne unter Normaldruck in ein Wasser/Formaldehyd-Gemisch und in ein azeotropes Trioxan/Wasser/Formaldehyd-Gemisch getrennt. Das azeotrope Gemisch wird in eine Pervaporationseinheit geleitet, welche eine Membran aus Polydimethylsiloxan mit einem hydrophoben Zeolithen enthält. Das mit Trioxan angereicherte Gemisch wird in einer zweiten Destillationskolonne unter Normaldruck in Trioxan und wiederum in ein azeotropes Gemisch aus Trioxan, Wasser und Formaldehyd aufgetrennt. Dieses azeotrope Gemisch wird vor die Pervaporationsstufe zurückgeführt.

10    Nachteilig an dieser Verfahrensweise sind die sehr hohen Investitionen für die Pervaporationseinheit.

15    Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Abtrennung von Trioxan aus azeotropen Trioxan/Formaldehyd/Wasser-Gemischen bereitzustellen, welches ohne die Extraktionsschritte oder Pervaporationsschritte des Standes der Technik auskommt.

Gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur Abtrennung von Trioxan aus einem Gemisch I aus Formaldehyd, Trioxan und Wasser, bei dem

20    a)    das Gemisch I in einer ersten Destillationsstufe bei einem Druck von 0,1 bis 2 bar destilliert wird, wobei ein Strom II, der Formaldehyd enthält, und ein Strom III, der überwiegend Trioxan und daneben Wasser und Formaldehyd enthält, erhalten werden,

25    b)    der Strom III mit einem Rückführstrom VII, der überwiegend Trioxan und daneben Wasser und Formaldehyd enthält, gemischt wird, wobei ein Strom IIIa, der überwiegend Trioxan und daneben Wasser und Formaldehyd enthält, erhalten wird,

30    c)    der Strom IIIa, gegebenenfalls nach Abtrennung von Leichtsiedern aus dem Strom III oder IIIa in einer weiteren Destillationsstufe, in einer zweiten Destillationsstufe bei einem Druck von 0,2 bis 10 bar destilliert wird, wobei der Druck in der zweiten Destillationsstufe um mindestens 0,1 bar höher als der Druck in der ersten Destillationsstufe ist, wobei ein Strom IV aus Trioxan und ein Strom V, der überwiegend Trioxan und daneben Wasser und Formaldehyd enthält, erhalten wird,

35    d)    der Strom V in einer dritten Destillationsstufe bei einem Druck von 0,1 bis 4 bar destilliert wird, wobei ein Strom VI, der überwiegend Wasser und daneben Formaldehyd enthält, und der Rückführstrom VII, der überwiegend Trioxan und daneben Wasser und Formaldehyd enthält, erhalten werden,

40

- e) gegebenenfalls der Strom VI in einer vierten Destillationsstufe destilliert wird, wobei ein Strom VIII, der überwiegend Wasser enthält, und ein Strom IX, der überwiegend Formaldehyd enthält, erhalten werden.

5

Die Gemische enthalten eine Komponente „überwiegend“, wenn die betreffende Komponente die Hauptkomponente darstellt, also die Komponente mit dem größeren bzw. größten Massenanteil. Vorzugsweise beträgt der Massenanteil der überwiegend vorliegenden Komponente an dem Gemisch mindestens 50 Gew.-%.

10

Es ist bekannt, dass Trioxan, Formaldehyd und Wasser ein ternäres Azeotrop bilden, welches bei einem Druck von 1 bar die Zusammensetzung 69,5 Gew.-% Trioxan, 5,4 Gew.-% Formaldehyd und 25,1 Gew.-% Wasser aufweist.

15

Erfindungsgemäß wird dieses Azeotrop durch Druckwechseldestillation umgangen, bei dem eine erste und eine zweite Destillation bei verschiedenen Drücken durchgeführt werden. In einer ersten Destillationskolonne, welche bei niedrigerem Druck betrieben wird, wird das Ausgangsgemisch in ein Trioxan/Wasser-Gemisch mit geringem Formaldehyd-Gehalt und ein im Wesentlichen trioxanfreies Formaldehyd/Wasser-Gemisch

20

aufgetrennt. Das trioxanfreie Formaldehyd/Wasser-Gemisch kann in die Trioxan-Synthese zurückgeführt werden. In einer zweiten, bei höherem Druck betriebenen Destillationskolonne wird das Trioxan/Formaldehyd/Wasser-Gemisch in reines Trioxan und ein Trioxan/Formaldehyd/Wasser-Gemisch mit niedrigerem Trioxangehalt aufgetrennt.

25

Als Destillationskolonne sind beliebige Destillationskolonnen wie Packungs- oder Bodenkolonnen geeignet. Die Kolonnen können beliebige Einbauten, Packungen oder Füllkörperschüttungen enthalten.

30

Der Druck in der zweiten Destillationsstufe ist um mindestens 0,1 bar höher als der Druck in der ersten Destillationsstufe. Im Allgemeinen beträgt diese Druckdifferenz 0,5 bis 10 bar, vorzugsweise 1 bis 5 bar.

Alle Druckangaben beziehen sich auf den Druck am Kopf der betreffenden Kolonne.

35

Die erste Destillationsstufe wird bei einem Druck von 0,1 bis 2 bar, vorzugsweise 0,5 bis 2 bar, beispielsweise 1 bar durchgeführt. Die erste Destillationsstufe wird im Allgemeinen in einer Destillationskolonne mit mindestens 2, vorzugsweise 2 bis 50 theoretischen Böden durchgeführt. Im Allgemeinen umfasst der Abtriebsteil mindestens 25 % der Zahl der theoretischen Böden der Kolonne. Vorzugsweise umfasst der Abtriebsteil

40

50 bis 90 % der theoretischen Stufen der Kolonne. Das Gemisch I, vorzugsweise ein Einspeisungsstrom I, der bei einer vorgelagerten Trioxan-Synthese gewonnen wird,

enthält im Allgemeinen 35 bis 80 Gew.-% Formaldehyd, 25 bis 45 Gew.-% Wasser und 1 bis 30 Gew.-% Trioxan. Dieses Gemisch I wird in einen Strom II, der vorzugsweise am Kolonnensumpf abgezogen wird, und einen Strom III, der vorzugsweise am Kolonnenkopf abgezogen wird, aufgetrennt. Der Strom II enthält im Allgemeinen 51 bis 80 Gew.-% Formaldehyd, 20 bis 49 Gew.-% Wasser und 0 bis 1 Gew.-% Trioxan. Der Strom III enthält im Allgemeinen 1 bis 15 Gew.-% Formaldehyd, 15 bis 35 Gew.-% Wasser und 60 bis 80 Gew.-% Trioxan.

Der Strom II wird vorzugsweise in die Trioxan-Synthese zurückgeführt.

10

Das Gemisch I, welches in der ersten Destillationskolonne destilliert wird, kann auch durch Reaktivdestillation in der ersten Destillationskolonne (die dann als Reaktionskolonne ausgebildet ist) selbst erzeugt werden (siehe unten). In diesem Fall kann der formaldehydhaltige Sumpfabzugsstrom II gering sein und lediglich der Ausschleusung von Hochsiedern dienen. Alternativ dazu kann der Sumpfabzugsstrom II zumindest teilweise in die Reaktionskolonne zurückgeführt werden.

15

Der Strom III wird mit einem Rückführstrom VII, der in der dritten Destillationsstufe (siehe unten) gewonnen wird, zum Strom IIIa vereinigt. Der Strom IIIa enthält im Allgemeinen 3 bis 20 Gew.-% Formaldehyd, 10 bis 30 Gew.-% Wasser und 60 bis 80 Gew.-% Trioxan.

20

Die Ströme I, III, IIIa, V und VII können noch bis zu 15 Gew.-% Leichtsieder enthalten. Übliche Leichtsieder, die bei der Trioxan-Synthese und der nachfolgenden destillativen Trennung gebildet werden können, sind Methylformiat, Methylal, Dimethoxydimethylether, Trimethoxydimethylether, Methanol, Ameisensäure sowie weitere Halb- und Vollacetale. Zur Abtrennung dieser Leichtsieder kann optional zwischen der ersten und der zweiten Destillationsstufe eine weitere Destillationsstufe (Leichtsieder-Abtrennstufe) durchgeführt werden. Dabei werden die Leichtsieder vorzugsweise über den Kopf einer Leichtsieder-Abtrennkolonne, welche vorzugsweise bei einem Druck von 1 bis 2 bar betrieben wird, abgetrennt. Im Allgemeinen weist die Leichtsieder-Abtrennkolonne mindestens 5 theoretische Stufen, vorzugsweise 15 bis 50 theoretische Stufen auf. Vorzugsweise umfasst der Abtriebsteil dieser Kolonne 25 bis 90 % der theoretischen Stufen dieser Kolonne. Bevorzugt wird diese Leichtsieder-Abtrennung durchgeführt. Es ist auch möglich, die Leichtsieder bereits aus dem Strom III abzutrennen und anschließend den Strom III mit dem Rückführstrom VII zum Strom IIIa zu vereinigen.

25

30

35

Wird auf eine Leichtsiederabtrennung verzichtet, so fallen die Leichtsieder mit dem Trioxanstrom IV an. Es resultiert dann ein Trioxan geringerer Reinheit.

40

Der Strom IIIa wird in einer zweiten Destillationsstufe bei einem Druck von 0,2 bis 8 bar in einen Strom IV aus Trioxan und einen Strom V, der überwiegend Trioxan und daneben Wasser und Formaldehyd enthält, aufgetrennt. Diese zweite Destillationsstufe wird bei einem Druck von 0,2 bis 10 bar, vorzugsweise von 2,5 bis 8 bar, beispielsweise bei 4 bar durchgeführt. Im Allgemeinen wird diese zweite Destillationsstufe in einer Destillationskolonne mit mindestens 2 theoretischen Böden, vorzugsweise 5 bis 50 theoretischen Böden, durchgeführt, wobei der Strom IV als Sumpfabzugsstrom oder als Seitenabzugsstrom im Abtriebsteil der Kolonne anfällt und der Strom V als Kopfabzugsstrom anfällt. Im Allgemeinen umfasst der Abtriebsteil der Destillationskolonne 50 bis 90 % der theoretischen Stufen dieser Kolonne.

Im Allgemeinen enthält der Strom IV 95 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 99 bis 100 Gew.-% Trioxan und 0 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 1 Gew.-% Wasser und Nebenkomponenten. Nebenkomponenten sind insbesondere die oben genannten Leichtsieder, aber auch höher als Trioxan siedende Komponenten. Besonders bevorzugt ist der Gehalt an Wasser und Nebenkomponenten im Trioxan-Strom IV < 0,1 %. Er kann sogar < 0,01 % sein. Der Strom V enthält im Allgemeinen 5 bis 20 Gew.-% Formaldehyd, 15 bis 35 Gew.-% Wasser und 50 bis 80 Gew.-% Trioxan.

Der Strom V wird in einer dritten Destillationsstufe bei einem Druck von 0,1 bis 4 bar in einen Strom VI, der überwiegend Wasser und daneben Formaldehyd enthält, und den Rückführstrom VII, der überwiegend Trioxan und daneben Wasser und Formaldehyd enthält, aufgetrennt. Vorzugsweise wird die dritte Destillationsstufe bei einem Druck von 0,1 bis 1 bar, beispielsweise 0,2 bar durchgeführt. Im Allgemeinen wird die dritte Destillationsstufe in einer Destillationskolonne mit mindestens einem theoretischen Boden, vorzugsweise 2 bis 20 theoretischen Böden, durchgeführt, wobei der Strom VI als Sumpfabzugsstrom und der Strom VII als Kopfabzugsstrom erhalten werden. Der Abtriebsteil dieser Kolonne umfasst vorzugsweise 40 bis 90 % der theoretischen Stufen dieser Kolonne.

Der Strom VI enthält im Allgemeinen 10 bis 25 Gew.-% Formaldehyd, 75 bis 90 Gew.-% Wasser und 0 bis 1 Gew.-% Trioxan. Der Strom VII enthält im Allgemeinen 5 bis 20 Gew.-% Formaldehyd, 10 bis 30 Gew.-% Wasser und 60 bis 80 Gew.-% Trioxan.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von Trioxan aus einer wässrigen Formaldehydlösung, bei dem der Formaldehyd, Trioxan und Wasser enthaltende Einsatzstrom I in einer vorgelagerten Trioxan-Synthesestufe aus einer wässrigen Formaldehydlösung hergestellt wird und anschließend aus dem Strom I wie vorstehend beschrieben Trioxan abgetrennt wird. Alternativ dazu können die Trioxansynthese und die erste Destillationsstufe in einer Reaktivdestillation vereinigt werden.

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein Strom X aus einer wässrigen Formaldehydlösung einer vorgelagerten Trioxan-Synthesestufe zugeführt und in Gegenwart saurer homogen oder heterogen vorliegender Katalysatoren wie Ionenaustauscherharze, Zeolithe, Schwefelsäure und p-Toluolsulfonsäure bei einer Temperatur von im Allgemeinen 70 bis 130 °C umgesetzt. Dabei kann in einer Destillationskolonne oder einem Verdampfer (Reaktivverdampfer) gearbeitet werden. Das Produktgemisch aus Trioxan/Formaldehyd und Wasser fällt dann als dampfförmiger Brüdenabzugsstrom des Verdampfers bzw. als Kopfabzugsstrom am Kopf der Kolonne an. Die Trioxan-Synthesestufe kann auch in einem Festbett- oder Fließbettreaktor an einem heterogenen Katalysator, z. B. einem Ionenaustauscherharz oder Zeolith, durchgeführt werden.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Trioxan-Synthesestufe und die erste Destillationsstufe als Reaktivdestillation in einer Reaktionskolonne durchgeführt. Diese kann im Abtriebsteil ein Katalysator-Festbett aus einem heterogenen sauren Katalysator enthalten. Alternativ kann die Reaktivdestillation auch in Gegenwart eines homogenen Katalysators durchgeführt werden, wobei der saure Katalysator zusammen mit der wässrigen Formaldehyd-Lösung im Kolonnensumpf vorliegt.

Im Allgemeinen enthält die wässrige Formaldehydlösung, die der Trioxan-Synthesestufe zugeführt wird, 55 bis 85 Gew.-% Formaldehyd und 15 bis 45 Gew.-% Wasser. Diese Lösung kann in einem vorgelagerten Aufkonzentrierungsschritt aus einer wässrigen Formaldehydlösung mit niedrigerer Formaldehyd-Konzentration erhalten werden. Der Aufkonzentrierungsschritt kann beispielsweise in einem Verdampfer, vorzugsweise einem Fallfilmverdampfer, durchgeführt werden.

Der vorgelagerte Aufkonzentrierungsschritt kann beispielsweise wie in DE-A 199 25 870 beschrieben durchgeführt werden.

Das erhaltene Rein-Trioxan, dessen Reinheit > 99 Gew.-%, > 99,9 Gew.-% oder sogar > 99,99 Gew.-% betragen kann, wird vorzugsweise zur Herstellung von Polyoxymethylen (POM), Polyoxymethylenderivaten wie Polyoxymethylendimethylether (POMDME) und Diaminodiphenylmethan (MDA) verwendet.

Die Erfindung wird nachfolgend mit Bezugnahme auf die Zeichnung näher erläutert.

Es zeigt:

40

Figur 1 beispielhaft eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens.



Eine wässrige Formaldehydlösung **1** mit einem Formaldehydgehalt von üblicherweise 50 bis 65 Gew.-% wird dem Verdampfer **2**, beispielsweise einem Dünnschichtverdampfer, Fallfilmverdampfer oder Wendelrohrverdampfer zugeführt. Als Brüdenabzugsstrom **3** des Verdampfers wird eine an Formaldehyd abgereicherte wässrige Lösung, als Sumpfabzugsstrom **4** des Verdampfers eine formaldehydreiche wässrige Lösung mit einem Formaldehydgehalt von üblicherweise 55 bis 80 Gew.-% erhalten. Diese wird dem Trioxan-Synthesereaktor **5**, der als Verdampfer, Rührbehälter oder Fest- oder Fließbettreaktor ausgebildet ist, zugeführt. Das den Trioxan-Synthesereaktor verlassende Trioxan/Formaldehyd/Wasser-Gemisch **6** wird der ersten Destillationskolonne **7** zugeführt und dort in einen Formaldehyd/Wasser-Strom **8** (Strom II) und einen Formaldehyd/Wasser/Trioxan-Strom **9** (Strom III) aufgetrennt. Dabei werden der Strom **8** als Sumpfabzugsstrom und der Strom **9** als Kopfabzugsstrom erhalten. Strom **8** wird mit Strom **4** vereinigt und als Strom **4a** in den Reaktor **5** zurückgeführt. Strom **9** wird mit dem Rückführstrom **19** (Strom VII) aus Formaldehyd/Wasser und Trioxan zum Strom **10** (Strom IIIa) vereinigt. Aus dem Strom **10** können in einer Leichtsieder-Abtrennkolonne **11** über Kopf Leichtsieder wie u. a. Methylformiat, Methylal, Dimethoxydimethylether und Methanol als Strom **12** abgetrennt werden. Der Sumpfabzugsstrom **13** wird der Destillationskolonne **14** zugeführt und dort in einen Strom **15** (Strom IV) aus im Wesentlichen reinem Trioxan und einen Strom **16** (Strom V), der überwiegend Trioxan und daneben Wasser und Formaldehyd enthält, aufgetrennt. Strom **15** kann als Seitenabzugsstrom im Abtriebsteil der Kolonne, vorzugsweise gasförmig in der Nähe des Kolonnensumpfs, gewonnen werden. In diesem Fall weist das Trioxan eine besonders hohe Reinheit auf. Als Sumpfabzugsstrom kann ein Strom **15a**, der mit Schwersiedern wie Tetraoxan und weiteren hoch siedenden Nebenkomponten angereichert ist, gewonnen werden. Der Trioxan-Strom **15** kann auch als Sumpfabzugsstrom gewonnen werden.

Der Strom **16** wird einer dritten Destillationskolonne **17** zugeführt und dort in einen Strom **18** (Strom VI), der überwiegend Wasser und daneben Formaldehyd enthält und den Rückführstrom **19** (Strom VII), der überwiegend Trioxan und daneben Wasser und Formaldehyd enthält, aufgetrennt. Der Strom **18** wird einer weiteren Destillationskolonne **20** zugeführt und dort in einen im Wesentlichen aus Wasser bestehenden Strom **21** und einen Strom **22** aus Formaldehyd-angereicherter wässriger Formaldehydlösung aufgetrennt. In die Kolonne **20** kann auch der Brüdenabzugsstrom **3** des Verdampfers **2** zur Aufkonzentrierung des in diesem enthaltenen Formaldehyds eingespeist werden. Der Formaldehyd/Wasser-Strom **22** wird zusammen mit dem Einsatzstrom **1** in den Verdampfer zurückgeführt.

## Beispiele

- 5 Bei der Simulation des in der Figur dargestellten Verfahrens wurden Stoffströme **1, 4a, 6, 8, 9, 10, 15, 16, 18 und 19** der in den Tabellen angegebenen Zusammensetzungen erhalten. Dabei wurden folgende Parameter angenommen: die erste Destillationsstufe wird bei einem Druck von 1 bar in einer Kolonne **7** mit 16 theoretischen Böden durchgeführt. Das Rücklaufverhältnis beträgt 1,8, die Kopftemperatur 91 °C und die Sumpftemperatur 103 °C. Der Zulauf **6** befindet sich auf Höhe des 4. theoretischen Bodens.
- 10 Die zweite Destillationsstufe wird bei einem Druck von 4 bar in einer Kolonne **14** mit 8 theoretischen Böden durchgeführt. Das Rücklaufverhältnis beträgt 1, die Kopftemperatur 133 °C und die Temperatur am Seitenabzug **15**, der in Höhe des ersten theoretischen Bodens angebracht ist, 165 °C. Der Zulauf **13** befindet sich auf Höhe des 5. theoretischen Bodens.
- 15 Die dritte Destillationsstufe wird bei 0,2 bar in einer Kolonne **17** mit 5 theoretischen Böden durchgeführt. Das Rücklaufverhältnis beträgt 0,7, die Kopftemperatur 51 °C und die Sumpftemperatur 62 °C. Der Zulauf **16** befindet sich auf Höhe des 3. theoretischen Bodens. Die vierte Destillationsstufe wird bei einem Druck von 4 bar durchgeführt.

20

## Beispiel 1

Strom	1	4a (X)	6 (I)	8 (II)	9 (III)	10 (IIIa)	15 (IV)	16 (V)	18 (VI)	19 (VII)
Mengenstrom [kg/h]	1408	4361	4361	2952	1408	8148	1000	7148	408	6739
Formaldehyd [Gew.-%]	0,76	0,71	0,48	0,69	0,05	0,11	0,00	0,13	0,17	0,13
Wasser [Gew.-]	0,24	0,29	0,29	0,31	0,24	0,19	0,00	0,21	0,83	0,17
Trioxan [Gew.-%]	0,00	0,00	0,23	0,00	0,71	0,70	1,00	0,66	0,00	0,70

25

**Beispiel 2**

Strom	1	4a (X)	6 (I)	8 (II)	9 (III)	10 (IIIa)	15 (IV)	16 (V)	18 (VI)	19 (VII)
Mengenstrom [kg/h]	1456	5041	5041	2952	1408	8148	1000	4494	456	6739
Formaldehyd [Gew.-%]	0,74	0,65	0,45	0,61	0,05	0,12	0,00	0,15	0,16	0,15
Wasser [Gew.-]	0,26	0,35	0,35	0,39	0,26	0,18	0,00	0,22	0,83	0,15
Trioxan [Gew.-%]	0,00	0,00	0,20	0,00	0,69	0,70	1,00	0,63	0,01	0,70

5 **Beispiel 3**

Strom	1	4a (X)	6 (I)	8 (II)	9 (III)	10 (IIIa)	15 (IV)	16 (V)	18 (VI)	19 (VII)
Mengenstrom [kg/h]	1493	6280	6280	4787	1493	5785	1000	4785	493	4292
Formaldehyd [Gew.-%]	0,77	0,60	0,44	0,55	0,10	0,10	0,00	0,12	0,30	0,10
Wasser [Gew.-]	0,23	0,40	0,40	0,45	0,23	0,22	0,00	0,27	0,70	0,22
Trioxan [Gew.-%]	0,00	0,00	0,16	0,00	0,67	0,68	1,00	0,61	0,00	0,68

**Beispiel 4**

10

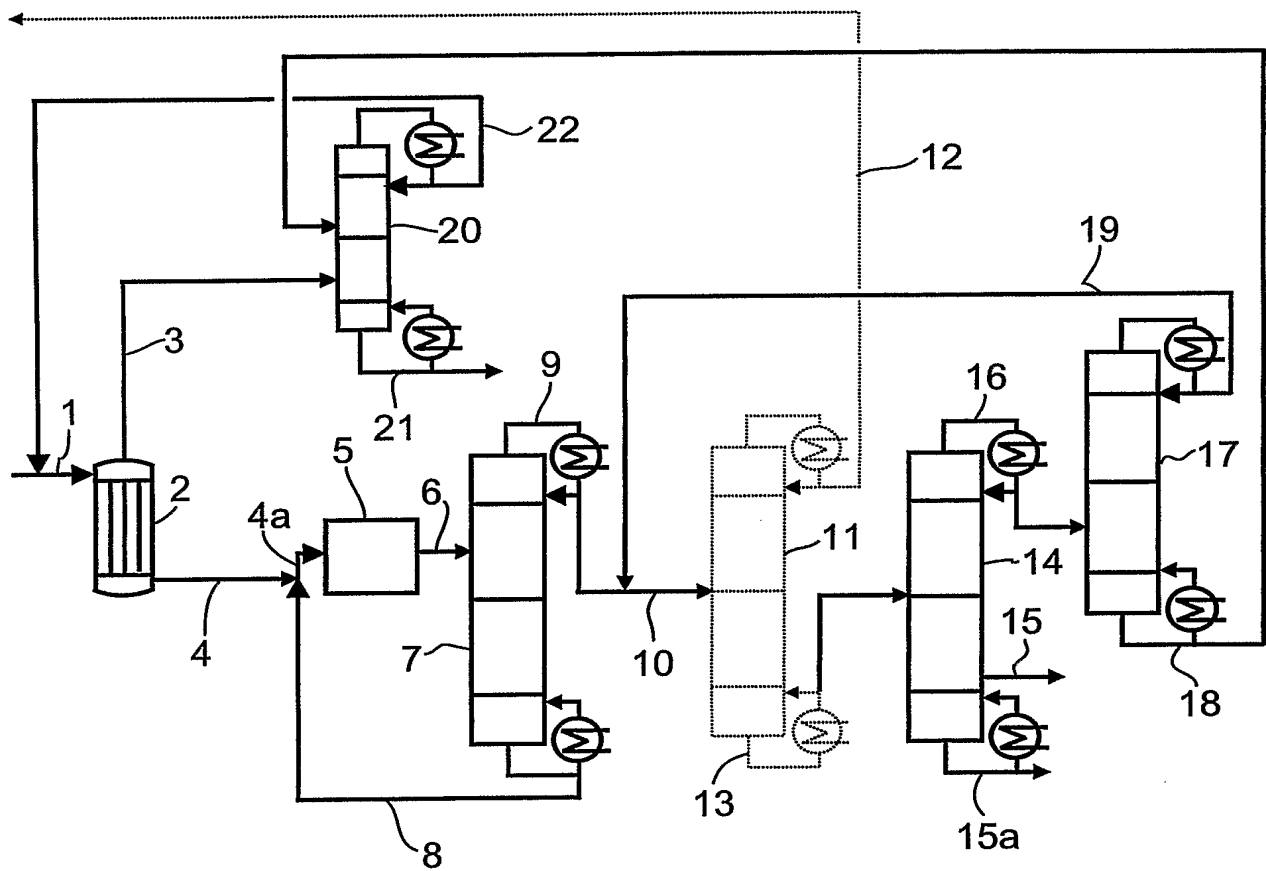
Strom	1	4a (X)	6 (I)	8 (II)	9 (III)	10 (IIIa)	15 (IV)	16 (V)	18 (VI)	19 (VII)
Mengenstrom [kg/h]	1449	5579	5579	4129	1449	4594	1000	3594	449	3145
Formaldehyd [Gew.-%]	0,71	0,63	0,45	0,60	0,02	0,08	0,00	0,10	0,06	0,11
Wasser [Gew.-]	0,29	0,37	0,37	0,40	0,29	0,21	0,00	0,27	0,94	0,17
Trioxan [Gew.-%]	0,00	0,00	0,18	0,00	0,69	0,71	1,00	0,63	0,00	0,72

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Abtrennung von Trioxan aus einem Gemisch I aus Formaldehyd, Trioxan und Wasser, bei dem
- a) das Gemisch I in einer ersten Destillationsstufe bei einem Druck von 0,1 bis 2 bar destilliert wird, wobei ein Strom II, der Formaldehyd enthält, und ein Strom III, der überwiegend Trioxan und daneben Wasser und Formaldehyd enthält, erhalten werden,
- b) der Strom III mit einem Rückführstrom VII, der überwiegend Trioxan und daneben Wasser und Formaldehyd enthält, gemischt wird, wobei ein Strom IIIa, der überwiegend Trioxan und daneben Wasser und Formaldehyd enthält, erhalten wird,
- c) der Strom IIIa, gegebenenfalls nach Abtrennung von Leichtsiedern aus dem Strom III oder IIIa in einer weiteren Destillationsstufe, in einer zweiten Destillationsstufe bei einem Druck von 0,2 bis 10 bar destilliert wird, wobei der Druck in der zweiten Destillationsstufe um mindestens 0,1 bar höher als der Druck in der ersten Destillationsstufe ist, wobei ein Strom IV aus Trioxan und ein Strom V, der überwiegend Trioxan und daneben Wasser und Formaldehyd enthält, erhalten wird,
- d) der Strom V in einer dritten Destillationsstufe bei einem Druck von 0,1 bis 4 bar destilliert wird, wobei ein Strom VI, der überwiegend Wasser und daneben Formaldehyd enthält, und der Rückführstrom VII, der überwiegend Trioxan und daneben Wasser und Formaldehyd enthält, erhalten werden,
- e) gegebenenfalls der Strom VI in einer vierten Destillationsstufe destilliert wird, wobei ein Strom VIII, der überwiegend Wasser enthält, und ein Strom IX, der überwiegend Formaldehyd enthält, erhalten werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Druck in der zweiten Destillationsstufe um 0,5 bis 10 bar höher als der Druck in der ersten Destillationsstufe ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Destillationsstufe bei einem Druck von 0,5 bis 2 bar und die zweite Destillationsstufe bei einem Druck von 2,5 bis 8 bar durchgeführt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die dritte Destillationsstufe bei einem Druck von 0,1 bis 1 bar durchgeführt wird.
- 5 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Destillationsstufe in einer Destillationskolonne mit mindestens 2 theoretischen Böden, die zweite Destillationsstufe in einer Destillationskolonne mit mindestens 2 theoretischen Böden und die dritte Destillationsstufe in einer Destillationskolonne mit mindestens einem theoretischen Boden durchgeführt wird.
- 10 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, gekennzeichnet durch die nachstehende Zusammensetzung der Ströme I – VII:
- 15 Strom I: 35 bis 80 Gew.-% Formaldehyd, 25 bis 45 Gew.-% Wasser, 1 bis 30 Gew.-% Trioxan;
- Strom II: 51 bis 80 Gew.-% Formaldehyd, 20 bis 49 Gew.-% Wasser, 0 bis 1 Gew.-% Trioxan;
- 20 Strom III: 1 bis 15 Gew.-% Formaldehyd, 15 bis 35 Gew.-% Wasser, 60 bis 80 Gew.-% Trioxan;
- Strom IIIa: 3 bis 20 Gew.-% Formaldehyd, 10 bis 30 Gew.-% Wasser, 60 bis 80 Gew.-% Trioxan;
- 25 Strom IV: 95 bis 100 Gew.-% Trioxan, 0 bis 5 Gew.-% Wasser und NebenkompONENTEN;
- Strom V: 5 bis 20 Gew.-% Formaldehyd, 15 bis 35 Gew.-% Wasser, 50 bis 80 Gew.-% Trioxan;
- 30 Strom VI: 10 bis 25 Gew.-% Formaldehyd, 75 bis 90 Gew.-% Wasser, 0 bis 1 Gew.-% Trioxan;
- 35 Strom VII: 5 bis 20 Gew.-% Formaldehyd, 10 bis 30 Gew.-% Wasser, 60 bis 80 Gew.-% Trioxan,
- wobei die Ströme I, III, IIIa, V und VII noch bis zu 15 Gew.-% Leichtsieder, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methylformiat, Methylal, Dimethoxydimethylether, Trimethoxydimethylether, Methanol, Ameisensäure sowie weitere Halb- und Vollacetale enthalten können.
- 40

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen der ersten und der zweiten Destillationsstufe in einer weiteren Destillationsstufe eine Leichtsiederabtrennung vorgenommen wird.
- 5
8. Verfahren zur Herstellung von Trioxan aus einer wässrigen Formaldehydlösung, bei dem ein Strom X aus einer wässrigen Formaldehydlösung einer Trioxan-Synthesestufe zugeführt und unter sauren Bedingungen umgesetzt wird, wobei das Gemisch I erhalten wird, und aus dem Strom I nach dem Verfahren gemäß
- 10
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass eine separate Trioxan-Synthesestufe durchgeführt wird, die der ersten Destillationsstufe vorgelagert ist.
- 15
10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, die Trioxan-Synthesestufe und die erste Destillationsstufe zusammen als Reaktivdestillation durchgeführt werden.
- 20
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Strom X 55 bis 85 Gew.-% Formaldehyd und 15 bis 45 Gew.-% Wasser enthält.
- 25
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Strom X aus einer wässrigen Formaldehydlösung niedrigerer Formaldehyd-Konzentration durch Aufkonzentrieren in einem Verdampfer erhalten wird.
- 30
13. Verwendung von Trioxan, herstellbar nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 8 bis 12, zur Herstellung von Polyoxymethylen (POM), Polyoxymethylenderivaten und Diaminodiphenylmethan (MDA).



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/014531

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01D3/36 C07D323/06 B01D3/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01D C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 195 26 307 A1 (HOECHST AG, 65929 FRANKFURT, DE) 23 January 1997 (1997-01-23) the whole document	1-13
A	DE 197 32 291 A1 (BASF AG, 67063 LUDWIGSHAFEN, DE) 28 January 1999 (1999-01-28) cited in the application the whole document	1-13
A	EP 0 133 669 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 6 March 1985 (1985-03-06) the whole document	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## ° Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 April 2005

Date of mailing of the international search report

10/05/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Persichini, C



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/EP2004/014531

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19526307	A1	23-01-1997	BR 9603115 A CA 2181528 A1 CN 1145901 A EP 0754689 A1 JP 9031072 A US 5766424 A	05-05-1998 20-01-1997 26-03-1997 22-01-1997 04-02-1997 16-06-1998
DE 19732291	A1	28-01-1999	CN 1264374 A WO 9905137 A1 EP 1001954 A1 JP 2001510839 T PL 338381 A1 US 6200429 B1	23-08-2000 04-02-1999 24-05-2000 07-08-2001 23-10-2000 13-03-2001
EP 0133669	A	06-03-1985	DE 3328126 A1 DE 3483858 D1 EP 0133669 A2 JP 4075913 B JP 60075478 A	21-02-1985 07-02-1991 06-03-1985 02-12-1992 27-04-1985

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 IPK 7 B01D3/36 C07D323/06 B01D3/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

# B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 IPK 7 B01D C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

# C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 195 26 307 A1 (HOECHST AG, 65929 FRANKFURT, DE) 23. Januar 1997 (1997-01-23) das ganze Dokument	1-13
A	DE 197 32 291 A1 (BASF AG, 67063 LUDWIGSHAFEN, DE) 28. Januar 1999 (1999-01-28) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-13
A	EP 0 133 669 A (BASF AKTIENGESellschaft) 6. März 1985 (1985-03-06) das ganze Dokument	1-13

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29. April 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

10/05/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Persichini, C

# INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/014531

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 19526307	A1	23-01-1997	BR	9603115 A	05-05-1998
			CA	2181528 A1	20-01-1997
			CN	1145901 A	26-03-1997
			EP	0754689 A1	22-01-1997
			JP	9031072 A	04-02-1997
			US	5766424 A	16-06-1998
DE 19732291	A1	28-01-1999	CN	1264374 A	23-08-2000
			WO	9905137 A1	04-02-1999
			EP	1001954 A1	24-05-2000
			JP	2001510839 T	07-08-2001
			PL	338381 A1	23-10-2000
			US	6200429 B1	13-03-2001
EP 0133669	A	06-03-1985	DE	3328126 A1	21-02-1985
			DE	3483858 D1	07-02-1991
			EP	0133669 A2	06-03-1985
			JP	4075913 B	02-12-1992
			JP	60075478 A	27-04-1985